

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



**AUSGEGEBEN AM
28. JUNI 1954**

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 914 131

KLASSE 120 GRUPPE 103

M 12154 IV d / 120

Berthold Scholz, Frankfurt/M.
ist als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt/M.

Kontaktöfen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 11. Dezember 1951 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 22. Oktober 1953
Patenterteilung bekanntgemacht am 20. Mai 1954

Für die katalytische Kohlenoxydhydrierung zu Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen, insbesondere nach Fischer-Tropsch, hat man 5 Kontaktöfen verwendet, in denen der Katalysator in Rohren oder in den Ringräumen zwischen konzentrischen Rohrpaaren in dünnen Schichten von etwa 10 bis 25 mm Stärke untergebracht war. Die Rohre wurden mit siedendem Druckwasser oder anderen siedenden Flüssigkeiten gekühlt und waren oben und unten in Rohrböden befestigt. Es ist auch schon vorgeschlagen worden, den Katalysator um derartige Rohre anzurichten und das Kühlmittel in die Rohre einzuführen. Beide Bauarten erforderten einen hohen Materialaufwand und hohe Baukosten. 10 Die Kontaktöfen mit Kühlmittelrohren hatten den weiteren Nachteil, daß das Einfüllen und Austragen des Katalysators erhebliche Schwierigkeiten verursachte.

Die Nachteile der bekannten Öfen werden durch 20 die Erfindung beseitigt. Die Vorteile der Erfindung liegen gegenüber den bekannten Öfen insbesondere in einem wesentlich geringeren Materialaufwand und in der einfacheren und bequemeren Bauart der Öfen.

Nach der Erfindung werden bei Kontaktöfen, bei 25 denen der Katalysator um Kühlrohre angeordnet ist, die Kühlrohre zu nebeneinanderstehenden Einheiten, insbesondere Rohrreihen oder ringförmigen oder vieleckigen, z. B. sechseckigen Einheiten zusammengefaßt, und es werden die Rohre jeder Einheit oben und unten mit einem für jede Einheit gemeinsamen Sammelrohr verbunden, insbesondere in Öffnungen in diesen Sammelrohren eingeschweißt. Jedes obere Sammelrohr ist seinerseits 30 oben durch eine Leitung an ein Abführungsrohr und jedes untere Sammelrohr ebenfalls durch eine Leitung an ein Zuführungsrohr angeschlossen. Man 35

kann aber auch zwei oder mehrere Sammelrohre in derselben Weise mit einem gemeinsamen Abführungsrohr bzw. Zuführungsrohr verbinden oder ein gemeinsames Abführungsrohr und gemeinsames Zuführungsrohr für alle Sammelrohre vorsehen. In manchen Fällen empfiehlt es sich, zwei oder mehrere Verbindungsleitungen von einem Sammelrohr zu dem bzw. den Zuführungs- bzw. Abführungsrohren anzutragen. Durch das bzw. die Zuführungsrohre wird das Kühlmittel den Sammelrohren und über diese den Kühlrohren zugeführt. Aus den Kühlrohren gelangt ein Gemisch von Wasserdampf und Flüssigkeit durch die Sammelrohre und das bzw. die Abführungsrohre in einen Verdampfer oder Abscheider, in dem sich Dampf und Flüssigkeit trennen. Die abgeschiedene Flüssigkeit wird zusammen mit frischem Kühlmittel, z. B. Kondensat bei Verwendung von Wasserdampf als Kühlmittel, in das Zuführungsrohr zurückgeleitet.

Statt siedenden Wassers können auch andere Kühlmittel verwendet werden, z. B. Diphenyl, oder Kühlmittel, wie Kohlenwasserstoffgemische, die einen größeren Siedebereich haben und bei denen durch den Verdampfungsvorgang eine Konzentrationsänderung in der Weise eintritt, daß im unteren Teil der Kühlrohre sich die höhersiedenden Bestandteile des Gemisches anreichern, so daß ein Temperaturgradient in der Kühlmittelsäule in den Kühlrohren auftritt. Man kann auch das siedende Kühlmittel durch die Kühlrohre im Kreislauf halten und durch Einbauten oder Füllkörper in den Kühlrohren einen Druckabfall und damit eine Erniedrigung der Siedetemperatur des Kühlmittels beim Durchgang durch die Kühlrohre schaffen.

Die Erfindung hat den Vorteil, daß der Mantel des Kontaktöfens nur unter dem Druck des Synthesegases steht, der in den meisten Fällen wesentlich geringer ist als der Druck des siedenden Kühlmittels. Diesem höheren Druck sind nur die Kühlrohrwandungen und die Wandungen der Sammelrohre sowie die Zu- und Abführungen ausgesetzt. Man gelangt auf diese Weise zu einer wesentlich günstigeren Druckbeanspruchung der Apparatur, da ein Überdruck innerhalb des Kontaktöfens nur in den Rohren entsteht und da ferner diese Rohre mit verhältnismäßig kleinen Querschnitten angewendet werden können, so daß man mit entsprechend geringen Wandstärken der Rohre auskommt. Ferner entsteht der Vorteil, daß das Einbringen und Austragen des Kontaktes wesentlich erleichtert wird, da die Kontakträume von oben und unten gut zugänglich sind. Außerdem ist der Ausgleich der Wärmedehnung bei dem Kontaktöfen gemäß der Erfindung wesentlich günstiger als bei der Anordnung der Rohre in Rohrböden. Auch die Überwachung der Apparatur wird erleichtert. Insbesondere kann am Mantel des Kontaktöfens bei Revisionen jede Schweißnaht von beiden Seiten besichtigt werden. Werden nach längerer Betriebszeit Rohre z. B. durch Korrosion undicht, so können sie mit geringem Aufwand erneuert werden, da jede Rohreinheit leicht für sich aus dem Kon-

taktofen herausgenommen, instand gesetzt und wieder eingebaut werden kann.

Weitere Vorteile der Erfindung liegen darin, daß der Kühlmittelinhalt des Kontaktöfens verhältnismäßig klein und die Anheizzeit des Ofens entsprechend kurz ist und auch die Dampfraumbelastung (Ausdampfziffer) niedrig gehalten werden kann. Schließlich sind auch die Einrichtungen für die Trennung des Kühlmitteldampfes von der Kühlflüssigkeit und für seine Abführung aus dem Kontaktöfen einfacher als bei den bekannten Öfen. Die Kühlrohre jeder Einheit, die an dem Mantel des Kontaktöfens liegen, z. B. bei durchgehenden Rohrreihen die äußeren Rohre einer jeden Rohreihe, erhalten vorteilhaft einen größeren Durchmesser als die übrigen Rohre. Zweckmäßig wird der Durchmesser der am Kontaktöfenmantel liegenden Rohre so groß gewählt, daß diese Rohre der einzelnen Rohreinheiten sich unmittelbar berühren und aneinanderliegen. Dadurch wird vermieden, daß der Kontakt mit dem Mantel des Kontaktöfens in Berührung tritt. Der Raum zwischen den äußeren Rohren und dem Mantel des Kontaktöfens wird zweckmäßig gegen den Durchtritt von Gasen abgeschlossen, was z. B. durch Ausfüllen des Raumes mit Füllstoffen, Kitt, Asbest od. dgl. geschehen kann.

Der Verdampfer, dem der mit flüssigem Kühlmittel gemischte Dampf des Kühlmittels zugeführt wird, wird zweckmäßig als Ringraum, z. B. Ringrohr, ausgebildet, das den oberen Teil des Kontaktöfens umgibt. Die Ableitungen für den Dampf und die Flüssigkeit liegen dabei zweckmäßig ein geeignetes Stück von der Mündung des Zuführungsrohres in das Ringrohr entfernt, damit im Ringrohr eine möglichst vollständige Abscheidung der Flüssigkeit aus dem Dampf gelingt. Vorteilhaft wird das frische Kühlmittel in das Ringrohr eingeführt. Man erreicht dadurch, daß es auf die erforderliche Eintrittstemperatur erwärmt, in die Kühlrohre gelangt. Dabei empfiehlt es sich, den Eintritt des frischen Kühlmittels an eine Stelle des Ringrohres zu legen, die von dem Austritt des flüssigen Kühlmittels aus dem Ringrohr einen genügenden Abstand hat, so daß ein möglichst vollständiger Temperaturausgleich zwischen dem frischen Kühlmittel und dem aus dem Kühlmitteldampf abgeschiedenen Kühlmittel erzielt wird.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung diene die Zeichnung.

Fig. 1 ist ein senkrechter Schnitt durch den Kontaktöfen, der senkrecht zu den Reihen der Kühlmittelrohre verläuft;

Fig. 2 ist ein Schnitt nach Linie a-b in Fig. 1,

Fig. 3 ein Schnitt nach Linie c-d in Fig. 2; in

Fig. 4 ist eine andere Ausführungsform des Kontaktöfens gemäß der Erfindungsform dargestellt.

1 ist der Mantel des Kontaktöfens, der oben den Deckel 2 und an seinem unteren zusammengezogenen Ende den Deckel 3 hat. Die Kühlrohre 4 sind zu Reihen zusammengefäßt und mit ihren oberen Enden in Sammelrohre 5 und mit ihren unteren Enden

in Sammelrohre 6 eingeschweißt. Von den oberen Sammelrohren 5 führen Leitungen 8 zu dem gemeinsamen Abführungsrohr 9, das in den ringförmigen Verdampfer 14 mündet. Die unteren Sammelrohre 6 sind durch Leitungen 11 mit dem Zuführungsrohr 12 verbunden. Die beiden äußeren Rohre 7 jeder Reihe haben einen größeren Durchmesser als die übrigen Rohre, so daß sich die Außenrohre der Reihen unmittelbar berühren.

Auf diese Weise wird erreicht, daß der in die Räume zwischen den Kühlrohren eingeführte Kontakt nicht an den Ofenmantel gelangen kann, was zu unerwünschten Temperaturunterschieden und zu einer stärkeren Wärmeübertragung an den Ofenmantel führen würde. Außerdem hat diese Ausführung der Rohrreihen den Vorteil, daß die Außenrohre den Reihen eine bessere Standfestigkeit verleiht. Insbesondere wird die Gefahr, daß infolge Wärmedehnung die einzelnen Rohre aus ihrer senkrechten Lage abweichen, wesentlich verminder. Ein weiterer Schutz gegen das Verziehen der Rohre kann dadurch erreicht werden, daß zwischen die Rohrreihe, etwa in der Mitte der Rohrlänge oder an anderen geeigneten Stellen, Distanzstücke z. B. in Form von beispielsweise waagerechten Stäben eingelegt werden.

Im Kontaktöfen ist unten ein Ring 13 befestigt. Auf diesen Ring stützen sich die Außenrohre der Rohrreihe, so daß deren Gewicht von dem Ring 13 aufgenommen wird. Gegebenenfalls können in der Mitte des Ofens unter den unteren Sammelrohren noch z. B. eine oder zwei vorteilhaft zentrisch liegende Unterstützungsrippen od. dgl. 22 (Fig. 4) vorgesehen sein.

Unter den Sammelrohren 6 befindet sich der zweckmäßig mehrteilige und abklappbare gasdurchlässige Boden 15, der den Kontakt trägt und durch den die Leitungen 11 hindurchgeführt sind.

Das Ausführungsrohr 9 mündet in den Verdampfer 14, der als Ringrohr ausgebildet ist und den Kontaktöfen oben umgibt. Das Ringrohr wird zweckmäßig aus zwei oder mehreren gebogenen oder geraden Stücken montiert, die zweckmäßig, z. B. durch Verschweißung, miteinander verbunden sind. Aus dem Verdampfer wird der Dampf durch die Leitung 16 abgeführt, während das flüssige Kühlmittel durch die Leitung 17 in die Zuführungsleitung 12 zurückkehrt.

Frisches Kühlmittel kann dem Ringraum durch die Leitung 18 zugeführt werden. Es gelangt dann zusammen mit der aus dem Dampf abgeschiedenen Flüssigkeit aus dem Ringraum 14 ebenfalls durch die Leitung 17 in die Kühlmittelzuführung 12. Die Leitungen 16 und 17 sind am Ringrohr z. B. um 180° versetzt zu den Mündungen der Leitungen 12 und 18 angeordnet. Vorteilhaft wird die Leitung 17 nicht senkrecht vom Ringrohr zur Zuführung 12, sondern z. B. nach einer Schraubenlinie gewunden ausgebildet.

Man kann auch den oberen Teil des Mantels 1 konisch verjüngen und den Verdampfer 14 über den konisch verjüngten Teil des Mantels legen. Daraus ergibt sich eine Raumersparnis. Außer-

dem wird der Deckel 2 oben entsprechend kleiner im Durchmesser, was bei der Ausführung der Synthese unter Druck konstruktive Vorteile hat.

Das Synthesegas gelangt durch den Stützen 19 in den Ofen und wird unten aus dem Ofen durch den Stützen 20 abgeführt. Es kann aber auch in umgekehrter Richtung strömen. Auch sind noch andere Änderungen und Ausgestaltungen des Kontaktöfens möglich, die bei der Kohlenoxydhydrierung an sich bekannt sind. Der Zwischenraum 21 zwischen den äußeren Rohren der Rohrreihen und dem Mantel 1 wird zweckmäßig mit geeigneten Füllmassen od. dgl. ausgefüllt.

Der Kontaktöfen nach Fig. 4 ist in ähnlicher Weise ausgebildet, doch ist in diesem Kontaktöfen die Zahl der Kühlrohre 4, die zu einer Einheit zusammengefaßt sind, kleiner gewählt, und zwar ist die Anordnung so getroffen, daß die Kühlrohre auf jeder Seite des Ofens für sich zu einer Einheit zusammengefaßt sind. Für jede Seite des Kontaktöfens ist je ein Zuführungsrohr 12 und ein Abführungsrohr 9 vorgesehen. Man erreicht dadurch geringere Dampfgeschwindigkeit in den Sammel- und Abführungsrohren.

Beispiel

Für die mehr oder weniger weitgehende Entfernung von Kohlenoxyd aus Stadtgas durch katalytische Kohlenoxydhydrierung unter Gewinnung von Kohlenwasserstoffen od. dgl. werden z. B. erfundungsgemäß ausgebildete Kontaktöfen verwendet, die mit einem Gasdruck von etwa 3 at und einem Kühlmitteldampfdruck von etwa 40 at betrieben werden. Jeder Kontaktöfen enthält 10 cbm Kontakt, und es wird als Kühlmittel siedendes Wasser verwendet.

Für diesen Kontaktöfen werden erfundungsgemäß Kühlrohre mit 17 mm lichter Weite und 1,5 mm Wandstärke verwendet. Die Rohrlänge beträgt etwa 5 m. Der Abstand zwischen je zwei Rohren von Rohrmitte zu Rohrmitte wird auf 30 mm bemessen, und zwar gilt dies sowohl für die Rohre jeder einzelnen Reihe als auch für die Entfernung der Rohre zweier benachbarter Reihen voneinander, so daß als die Achsen dreier benachbarter Rohre, in senkrechtem Schnitt zu den Rohrachsen geschen, in den Spitzen eines gleichzeitigen Dreieckes von 30 mm Seitenlänge liegen. Es ergibt sich hierbei ein senkrechter Abstand von Außenwand zu Außenwand der Kühlrohre von 10 mm.

Der Durchmesser der Sammelrohre wird zweckmäßig etwas kleiner als der der Kühlrohre gemacht, um das Einfüllen und Entleeren des Kontaktes zu erleichtern. Wird der äußere Durchmesser der Sammelrohre mit 18 mm gewählt, so ergeben sich zwischen den Sammelrohren Spalten von 8,5 mm Weite, die ausreichen, um das Einfüllen und Herausnehmen des Kontaktes ohne Schwierigkeiten durchführen zu können.

Der Mantel des Kontaktöfens hat zylindrische Form, so daß die Rohrreihen von der Mitte nach den Seiten zu abnehmende Rohrzahlen erhalten. Die mittelste Reihe enthält etwa siebenundsechzig

- Rohre, die kürzeste vierundzwanzig Rohre, wenn fünfundsiezig Rohrreihen zur Anwendung gelangen. Die dem Kontaktmantel zugekehrte Seite der beiden kürzesten Rohrreihen kann mit einer Wand,
 5 z. B. aus Blech, versehen sein, die mit den beiden Außenrohren jeder Reihe verbunden ist. Der Raum zwischen den beiden Wänden und dem Kontakt-Ofenmantel ist nicht mit Katalysator gefüllt und gegen den Durchtritt von Gasen abgeschlossen.
 10 Die einzelnen Rohrreihen werden getrennt fertiggestellt, abgedrückt und nacheinander in den Kontaktöfen eingestellt. Nach dem Einbau sämtlicher Rohrreihen werden die Leitungen der oberen und unteren Sammelrohre mit dem Dampfabführungsrohr bzw. dem Kühlwasserzuführungsrohr verschweißt.
 15 Die Erfindung ist auch anwendbar bei Kontaktöfen, die anderen als kreisförmigen Querschnitt, z. B. rechteckigen oder vieleckigen Querschnitt haben.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Kontaktöfen für die katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd zu Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen, in dem der Katalysator zwischen Kühlrohren ruhend angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlrohre zu nebeneinanderstehenden Einheiten, insbesondere Reihen, Ringen od. dgl. dadurch zusammengefaßt sind, daß die oberen und unteren Enden der Kühlrohreinheiten in Sammelrohren befestigt, z. B. eingeschweißt sind und daß die oberen Sammelrohre, die einen im wesentlichen gleichen oder kleineren Durchmesser als die vom Katalysator umgebenen Kühlrohre haben, durch Leitungen mit einem gemeinsamen oder mehreren Abführungsrohren für die aus dem siedenden Kühlmittel erzeugten Dämpfe und die unteren Sammelrohre durch Leitungen mit einer gemeinsamen oder mehreren Kühlmittelzuführungen verbunden sind.
 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die an dem Mantel des

Kontaktöfens liegenden Rohre einen so großen Durchmesser erhalten, daß sie sich gegenseitig berühren und die Berührung des Kontaktes mit dem Ofenmantel verhindern.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Raum zwischen den Außenrohren und dem Ofenmantel gegen den Gasdurchtritt z. B. durch Einbringen von Füllstoffen, Kitten od. dgl. abgeschlossen ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Dampfsammler oder Abscheider od. dgl., der den oberen Teil des Kontaktöfens umgibt und dem das Gemisch von Flüssigkeiten und Dampf, das in den Kühlrohren entsteht, durch die Sammelrohre und ein oder mehrere Abführungsrohre zugeleitet wird.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Dampfsammler als Ringrohr oder als ringsum geschlossene Rohrleitung mit vieleckigem Grundriß ausgebildet ist, wobei auch das Ringrohr aus mehreren Stücken zusammengesetzt, z. B. zusammengeschweißt sein kann.

6. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Dampf im Dampfsammler abgeschiedene flüssige Kühlmittel durch die Leitung 17 in die Zuführungsleitung (12) zurückgeführt wird, wobei die Leitung (17) aus dem Dampfsammler zweckmäßig an einer Stelle abweigt, die in größerem Abstand von der Mündung der Zuführung für die Kühlmitteldämpfe in dem Abscheider liegt.

7. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine Zuführung für frisches Kühlmittel in den Dampfsammler (14), die zweckmäßig im Abstand von der Mündung der Ableitung (17) für das flüssige Kühlmittel aus dem Dampfsammler mündet.

8. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlrohr-Einheiten sich mit ihren äußeren Rohren auf einen Ring (13) und gegebenenfalls auf Rippen od. dgl. abstützen.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

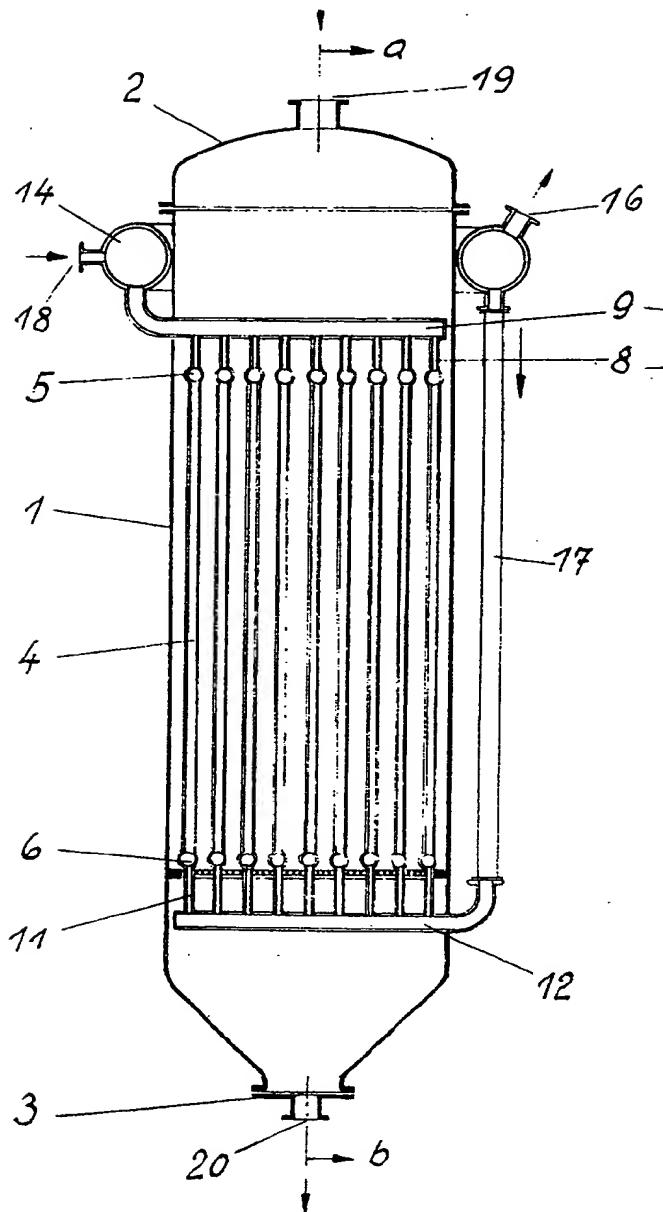


Fig. 2

Schnitt a-b

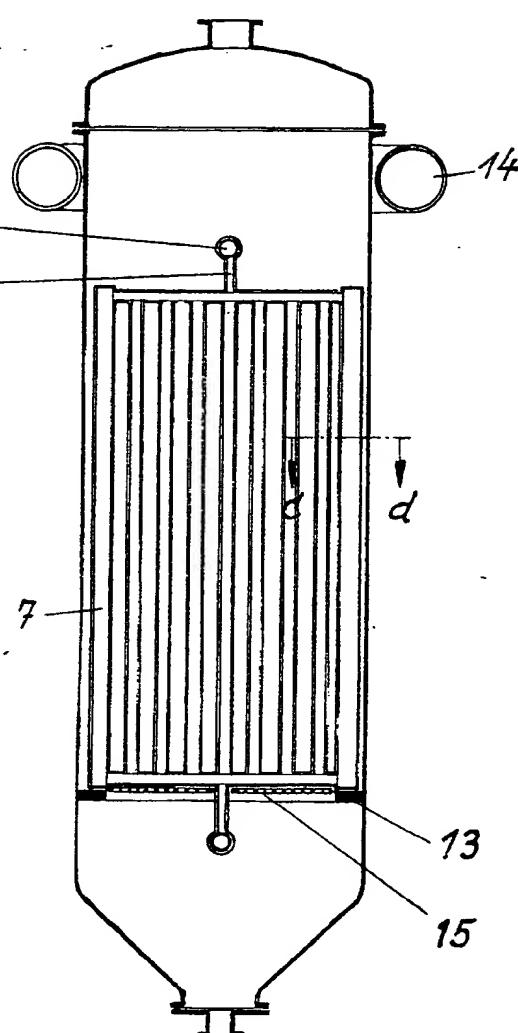


Fig. 3
Schnitt c-d

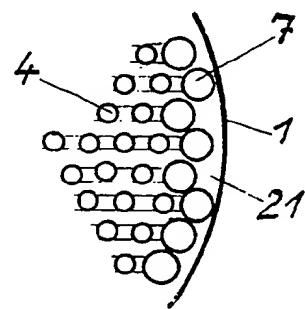


Fig. 4

